

Perfluoroalkyl group-containing 1,2-naphthoquinone diaizide compounds and reproduction materials produced therefrom

Patent Number: US4839256
Publication date: 1989-06-13
Inventor(s): MUELLER WERNER H (US)
Applicant(s): HOECHST AG (DE)
Requested Patent: EP0167778, B1
Application Number: US19870088980 19870821
Priority Number(s): DE19843421471 19840608
IPC Classification: G03C1/54
EC Classification: G03F7/004F, G03F7/022
Equivalents: DE3421471, JP61023149

Abstract

Light-sensitive perfluoroalkyl group-containing 1,2-naphthoquinone diaizide compounds and reproduction materials comprising a support and a light-sensitive layer containing such compounds useful in producing planographic printing plates for waterless printing. The 1,2-naphthoquinone diaizide compounds correspond

to the formula I.  (I) wherein Ar denotes a mononuclear to trinuclear aromatic radical D is a 1,2-naphthoquinone-2-diazide-4-sulfonyl radical or a 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulfonyl radical, RF is a perfluoroalkyl radical having from 5 to 15 carbon atoms, W is a single bond or is selected from the group consisting of -(CH₂)_mCOO -(CH₂)_mOOCCHR₂O -(CH₂)_mOCoH₂oCOO -(CH₂)_mOOC -(CH₂)_mOCCoH₂oCOO -(CH₂)_mSO₂NH -(CH₂)_mOOCCHCHCOO -C₆H₄SO₂NH -(CH₂)_mCO -(CH₂)_mCONH -mOOCCoH₂oCOO -(CH₂)_mSO₂NH -(CH₂)_mOOCCHCHCOO -C₆H₄SO₃ -(CH₂)_mOOCCHCHCONH, - R₁ is hydrogen, halogen, (CH₂)_mSO₃ -(CH₂)_mOOCCoH₂oCONH -C₆H₄SO₃ -(CH₂)_mOOCCHCHCONH, - R₂ is an alkyl group an alkyl or alkoxy group having from 1 to 5 carbon atoms, an acetyl or a propionyl, R₂ is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms, m is 0 or a number from 1 to 6, n is a number from 1 to 3, o is a number from 1 to 12, and p is a number from 1 to 3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 167 778

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85106567.2

(51) Int. Cl. 4: C 07 C 143/68
G 03 F 7/08

(22) Anmelddatum: 29.05.85

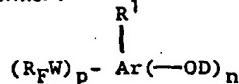
(30) Priorität: 08.06.84 DE 3421471

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3(72) Erfinder: Müller, Werner H., Dr. Dipl.-Chem.
22 Coveside Ct.
East Greenwich, R.I. 02818 (US)(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(54) Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen und Reproduktionsmaterialien, die diese Verbindungen enthalten.

(57) Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen und Reproduktionsmaterialien, die diese Verbindungen enthalten

Es wird ein lichtempfindliches Reproduktionsmaterial für die Herstellung von wasserlos druckenden Flachdruckformen aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht beschrieben, die ein 1,2-Naphthochinon-diazid der allgemeinen Formel I



R^1 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,

R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6, n eine Zahl von 1 bis 3, o eine Zahl von 1 bis 12 und p eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

enthält, worin

Ar einen ein-bis dreikernigen aromatischen Rest,
D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen 1,2-

Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,

R_f einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,

W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

- $(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$
- $(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{2o}-\text{COO}-$
- $(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_{2o}-\text{COO}-$
- $(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$
- $(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$
- $(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3-$

- $(\text{CH}_2)_m\text{OOC-CHR}^2-\text{O}-$
- $(\text{CH}_2)_m\text{OOC-}$
- $(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{NH-}$
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH-}$
- $(\text{CH}_2)_m\text{CONH-}$
- $(\text{CH}_2)_m\text{OOC-C}_6\text{H}_{2o}-\text{CONH-}$
- $(\text{CH}_2)_m\text{OOC-CH=CH-CONH-}$

EP 0 167 778 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K051

- 1 -

28. Mai 1985
WLK-Dr.N.-ur

Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen und Reproduktionsmaterialien, die diese Verbindungen enthalten

5

Die Erfindung betrifft lichtempfindliche, Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen und lichtempfindliche Reproduktionsmaterialien, die diese Verbindungen enthalten und zur Herstellung von Druckformen für den wasserlosen Offsetdruck geeignet sind.

Beim wasserlosen Flachdruck, insbesondere Offsetdruck wird - im Unterschied zum üblicherweise eingesetzten Offsetdruck - beim Drucken die Differenzierung in Bild- und Nichtbildstellen nicht durch das gleichzeitige Einwirken von Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten einerseits und Druckfarbe andererseits bewirkt, sondern die Differenzierung erfolgt in der Regel durch eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen farbannehmenden und (nichtwasserfeuchten) farbabweisenden Stellen auf einer Druckplattenoberfläche mit der Druckfarbe. Aus dem Stand der Technik sind dazu beispielsweise die folgenden Druckschriften bekannt:

25 In der DE-C 15 71 890 (= US-A 3 677 178) wird eine Druckplatte beschrieben, die auf einem Trägermaterial aus einem Metall, einem Kunststoff oder Papier eine Schicht aus einem hydrophoben und oleophoben Silikonkautschuk und eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht in die-

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

ser oder der umgekehrten Reihenfolge aufweist. Die Reproduktionsschicht enthält als strahlungsempfindliche Verbindung Ammoniumdichromat, Formaldehydkondensate von Diphenylamin-4-diazoniumsalzen oder Polyvinylcinnamat. Die 5 beim Drucken farbführenden Stellen sind entweder freigelegte Teile des Trägermaterials oder durch das Bestrahlen gehärtete Teile der Reproduktionsschicht.

- Die Druckplatte gemäß der DE-B 16 71 637 (= US-A 10 3 511 178 und 3 682 633) weist auf einem Trägermaterial zunächst eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht und darauf eine Beschichtung auf, die gegenüber Druckfarben einen geringeren Ablösewert (geringere adhäsive Wechselwirkung) als das Trägermaterial hat. Die letzgenannte Beschichtung besteht entweder aus einem Polysiloxan (Silikonelastomer) oder einer fluorhaltigen organischen Verbindung wie einem Homopolymer aus dem Methylacrylsäureester des Perfluorooctanols.
- Weitere Ausgestaltungen von Druckplatten für den wasserlosen Offsetdruck bzw. von dafür geeigneten Verbindungen sind beispielsweise den folgenden Druckschriften zu entnehmen:
- In der DE-A 25 24 562 (= GB-A 1 501 128) werden strahlungsempfindliche Beschichtungen beschrieben, die ein aromatisches Diazoniumkation, ein Anion einer Perfluoralkylgruppen aufweisenden Carbon- oder Sulfonsäure und gegebenenfalls ein polymeres organisches Bindemittel 30 enthalten. Von dieser Schicht soll nach dem Bestrahlen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

direkt, d. h. ohne Entwicklungsschritt, gedruckt werden können.

- Der EP-A 0 037 094 ist zu entnehmen, daß strahlungsempfindliche Polymere (u.a. für den Einsatz als Beschichtung für Druckplatten) hergestellt werden können, die Copolymerisate aus a) Acrylsäure- oder Methacrylsäure-perfluoralkylestern und b) Acrylsäure- oder Methacrylsäure-azidobenzyloxy-alkylestern sind. Strahlungsempfindliche Reproduktionsschichten können neben diesen Copolymerisaten auch noch wäßrig-alkalisch entwickelbare organische Bindemittel und übliche Hilfsmittel enthalten. Nach der Bestrahlung und Entwicklung wird auf dem Trägermaterial ein Reliefbild erzeugt.
- Die farbabweisenden Bereiche praktisch aller dieser bekannten Flachdruckplatten enthalten entweder Polysiloxane oder hochfluorierte organische Verbindungen. Obwohl die Polysiloxane ein hervorragendes Farbabstoßungsvermögen aufweisen, haben Platten mit derartigen Substanzen den Nachteil, daß die zu ihrer Verarbeitung verwendeten Geräte und Materialien durch die Polysiloxane dauerhaft verunreinigt werden, so daß sie kaum noch zu anderen Zwecken genutzt werden können.
- Ein weiterer Nachteil der bisher verfügbaren wasserlos druckenden Offsetplatten ist es, daß sie, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit lichthärtbaren Schichten bzw. Verbindungen arbeiten und damit positiv arbeiten. Die Umkehr ergibt sich daraus, daß in der Regel die belichte-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

ten Bereiche mit der darüberliegenden farbabweisenden Schicht bei der Entwicklung stehenbleiben und von dem freigelegten Schichtträger oder einer farbannehmenden Unterschicht gedruckt wird.

5

Eine der wenigen bekannten negativ arbeitenden Platten für den wasserlosen Offsetdruck ist in der DE-A 29 43 379 beschrieben. Dort befindet sich auf einem Schichtträger eine lichtempfindliche Schicht, die einen 1,2-Chinon-diazidsulfonsäureester eines Phenolharzes enthält, wobei nicht mehr als 20 % der Schicht in Ethanol löslich sind. Über der lichtempfindlichen Schicht liegt eine Silikongummischicht. Die Platte erfordert eine Entwicklung mit Ethanol, da die farbabweisende Deckschicht von wäßrigen Entwicklerlösungen nicht benetzt wird.

10

15

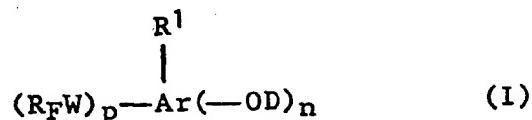
20

Aufgabe der Erfindung war es, eine vorsensibilisierte Druckplatte, die sich mit wäßrigen Lösungen zu einer ohne Befeuchtung ein negatives Bild der Vorlage druckenden Flachdruckform verarbeiten lässt, sowie neue lichtempfindliche Verbindungen vorzuschlagen, die zum Einsatz in der vorsensibilisierten Druckplatte geeignet sind.

25

Erfindungsgemäß werden neue Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäureester der allgemeinen Formel I

30



H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

vorgeschlagen, worin

- Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,
- D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,
- 5 R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,
- W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

	$-(CH_2)_mCOO-$	$-(CH_2)_mOOC-CHR^2-O-$
10	$-(CH_2)_mO-C_OH_2O-COO-$	$-(CH_2)_mOOC-$
	$-(CH_2)_mOOC-C_OH_2O-COO-$	$-(CH_2)_mSO_2NH-$
	$-(CH_2)_mOOC-CH=CH-COO-$	$-C_6H_4SO_2NH-$
	$-(CH_2)_mCO-$	$-(CH_2)_mCONH-$
	$-(CH_2)_mSO_3-$	$-(CH_2)_mOOC-C_OH_2O-CONH-$
15	$-C_6H_4SO_3-$	$-(CH_2)_mOOC-CH=CH-CONH-$,

- R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,
- 20 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,
- n eine Zahl von 1 bis 3,
- o eine Zahl von 1 bis 12 und
- p eine Zahl von 1 bis 3

25

bedeutet.

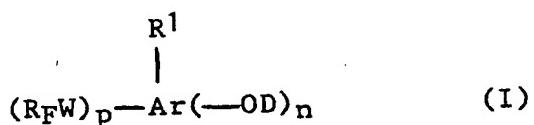
- Erfindungsgemäß wird ferner ein lichtempfindliches Reproduktionsmaterial für die Herstellung von wasserlos druckenden Flachdruckformen, bestehend aus einem Schicht-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

träger und einer lichtempfindlichen Schicht, die ein 1,2-Naphthochinondiazid enthält, vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das 1,2-Naphthochinondiazid eine Verbindung der allgemeinen Formel I

5



10 ist, worin

	Ar	einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,
	D	einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,
15	R _F	einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,
	W	eine Einfachbindung oder eine der Gruppen
		$-(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-CHR}^2-\text{O}-$
20		$-(\text{CH}_2)_m\text{O-C}_o\text{H}_2\text{o-COO-}$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-}$
		$-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-C}_o\text{H}_2\text{o-COO-}$ $-(\text{CH}_2)_m\text{SO}_2\text{NH-}$
		$-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-CH=CH-COO-}$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH-}$
		$-(\text{CH}_2)_m\text{CO-}$ $-(\text{CH}_2)_m\text{CONH-}$
		$-(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-C}_o\text{H}_2\text{o-CONH-}$
25		$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-CH=CH-CONH-}$,

- 30 R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,
 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

- m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,
- n eine Zahl von 1 bis 3,
- o eine Zahl von 1 bis 12 und
- p eine Zahl von 1 bis 3

5

bedeutet.

In den erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Perfluoralkylgruppen R_F gesättigt oder ungesättigt, verzweigt
10 oder unverzweigt; sie sind bevorzugt unverzweigt und weisen maximal zwei Doppelbindungen im Molekülrest auf.

Die Gruppe Ar kann ein vom Benzol, Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren abgeleiteter Rest sein. Sie kann auch
15 mit Vorteil aus zwei durch eine Einfachbindung oder eine der Gruppen -O-, -S-, -C_rH_{2r}- mit r=1-10, -CO- oder -SO₂- verbundenen Benzolringen bestehen. Im allgemeinen werden Verbindungen bevorzugt, in denen Ar keine anellierten Benzolringe enthält. Besonders bevorzugt werden Verbindungen, in denen Ar ein Benzophenonrest ist.
20

Unter den fluorierten Resten werden solche bevorzugt, in denen W eine der Gruppen -(CH₂)_mCOO-, -(CH₂)_mOOC- CH=CH-COO-, -C₆H₄SO₃-, -(CH₂)_mCO- und -(CH₂)_mOOC- ist.
25

Es werden ferner solche Verbindungen bevorzugt, in denen p = 1 oder 2, insbesondere gleich 1, n = 2 oder 3, m = 0, 1 oder 2 und o eine Zahl von 1 bis 4 ist; R² hat bevorzugt nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome.
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können analog zu bekannten Verbindungen wie folgt hergestellt werden:

- 1.) Durch stufenweise oder gleichzeitige Einführung von mindestens einer Perfluoralkylgruppe und mindestens einer Naphthochinondiazidsulfonylgruppe in eine aromatische Polyhydroxyverbindung. Dabei wird die Polyhydroxyverbindung $R^1-Ar(OH)_{n+p}$ mit einer Verbindung R_FWX und einem 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylhalogenid umgesetzt. X bedeutet ein Halogenatom, wobei als Halogen allgemein Chlor bevorzugt wird.
- 2.) Durch Umsetzen von Phenolen $R^1-Ar(OH)_n$ mit Fluoralkylhalogeniden oder Fluoralkansäurehalogeniden R_FWX unter Friedel-Crafts-Bedingungen. Dabei kann W die Bedeutung $-(CH_2)_mCOO^-$, $-(CH_2)_mO-C_6H_{2o}-COO^-$, $-(CH_2)_mOOC-CH=CH-COO^-$ oder $-(CH_2)_mCO^-$ haben oder eine Einfachbindung sein.
- 3.) Durch Veresterung von aromatischen Hydroxycarbon-säuren mit Perfluoralkylalkoholen und Umsetzung der Hydroxygruppen mit Naphthochinondiazidsulfonsäure-chlorid. Als aromatische Hydroxycarbonsäuren sind auch Hydroxynaphthoesäuren geeignet.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

4.) Durch Umsetzen von Aminophenolen $R^1\text{-Ar}(NH_2)(OH)_n$ mit einem Acylhalogenid R_FWX zur Acylaminoverbindung und anschließende Veresterung der OH-Gruppen mit Naphthochinondiazidsulfonsäurehalogenid.

5

Die erfindungsgemäßen fluorierten Naphthochinondiazide werden in lichtempfindlichen Reproduktionsmaterialien eingesetzt, die in üblicher Weise aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht bestehen.

10

Die lichtempfindliche Schicht kann allein aus den neuen Naphthochinondiaziden bestehen. Sie enthält aber bevorzugt weitere übliche Bestandteile, insbesondere ein polymeres Bindemittel. Als Bindemittel werden vor allem 15 wasserunlösliche, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliche Polymere bevorzugt.

20

Geeignete Bindemittel sind natürliche Harze wie Schellack und Kolophonium und synthetische Polymere, wie Mischpolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Mischpolymerisate der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit Acryl- oder Methacrylsäureestern. Bevorzugt werden die für Positivplatten bewährten Novolake, besonders die höherkondensierten Harze aus substituierten Phenolen, 25 z. B. Kresolen, und Formaldehyd. Auch Polyvinylphenole können mit Vorteil eingesetzt werden.

30

Als besonders vorteilhaft zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen haben sich solche Bindemittel erwiesen, die Einheiten mit seitenständigen Perfluoralkylgruppen enthalten.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Als derartige Bindemittel werden insbesondere diejenigen bevorzugt, die in den gleichzeitig eingereichten Patentanmeldungen P 34 21 526.3 (interne Bezeichnung: Hoe 84/K049) und P 34 21 448.8 (interne Bezeichnung: Hoe 84/K050) jeweils mit dem Titel "Perfluoralkylgruppen aufweisende Copolymeren (Polymere), sie enthaltende Reproduktionsschichten und deren Verwendung für den wasserlosen Offsetdruck" erstmalig beschrieben sind. Dies sind u. a. Copolymerisate aus Perfluoralkylacrylaten und Acrylaten mit mindestens einer phenolischen OH-Gruppe oder Cokondensate aus einer phenolischen Komponente mit Perfluoralkylgruppen und einer kondensationsfähigen Verbindung.

Die lichtempfindlichen Schichten der erfundungsgemäßen Reproduktionsmaterialien enthalten im allgemeinen 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% an erfundungsgemäßen Naphthochinondiaziden. Die polymeren Bindemittel sind im allgemeinen in einer Menge von 35 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gehalt an nicht-flüchtigen Bestandteilen, in der Schicht enthalten.

Außer alkalilöslichen Harzen können noch zahlreiche andere Harze mitverwendet werden, bevorzugt Epoxide und Vinylpolymerisate wie Polyvinylacetate, Polyacrylate, Polyvinylacetale, Polyvinylether, Polyvinylpyrrolidone und die Mischpolymerisate der ihnen zugrundeliegenden Monomeren. Der günstigste Anteil an diesen Harzen richtet sich nach den anwendungstechnischen Erfordernissen und dem Einfluß auf die Entwicklungsbedingungen und beträgt im allgemeinen nicht mehr als 20 Gew.-% vom alkalilös-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

lichen Harz. In geringen Mengen kann die lichtempfindliche Schicht für spezielle Erfordernisse wie Flexibilität, Haftung, Glanz, Färbung und Farbumschlag etc. außerdem noch Substanzen wie Polyglykole, Cellulose-
5 derivate wie Ethylcellulose, Netzmittel, Farbstoffe, Haftvermittler und feinteilige Pigmente sowie bei Bedarf UV-Absorber enthalten.

Zur Beschichtung eines geeigneten Schichtträgers werden
10 die Gemische im allgemeinen in einem Lösungsmittel gelöst. Die Wahl der Lösungsmittel ist auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtdicke und die Trocknungsbedingungen abzustimmen. Geeignete Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Gemisch sind Ketone wie Methyl-
15 ethylketon, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlor-ethylen und 1,1,1-Trichlorethan, Alkohole wie n-Propanol, Ether wie Tetrahydrofuran, Alkoholether wie Ethylenglykolmonoethylether oder 1-Methoxy-propan-2-ol und Ester wie Butylacetat. Es können auch Gemische verwendet werden,
20 die zudem noch für spezielle Zwecke Lösungsmittel wie Acetonitril, Dioxan oder Dimethylformamid enthalten können. Prinzipiell sind alle Lösungsmittel verwendbar, die mit den Schichtkomponenten nicht irreversibel reagieren. Partialether von Glykolen werden besonders
25 bevorzugt.

Als Schichtträger werden meist Metalle verwendet. Für Offsetdruckplatten können eingesetzt werden: walzblankes, mechanisch oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisiertes Aluminium, das zudem noch

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

chemisch, z. B. mit Polyvinylphosphonsäure, Silikaten,
Phosphaten, Hexafluorozirkonaten oder mit hydrolysiertem
Tetraethylorthosilikat, vorbehandelt sein kann. Weitere
geeignete Metalle sind Stahl und Chrom. Da es, im Gegen-
satz zu üblichen Flachdruckplatten, nicht erforderlich
ist, daß die Trägeroberfläche hydrophil ist, können mit
Vorteil auch Kupfer, Messing oder andere oleophile
Metalle als Trägeroberfläche dienen. Ebenso können
Kunststofffolien, wie Polyester-, Polycarbonat-, Poly-
imid- oder auch Celluloseacetatfolien verwendet werden,
deren Oberfläche ggf. zur Erhöhung der Benetzbarkeit
durch Druckfarbe vorbehandelt sein kann. Es ist auch
möglich, zur Anpassung an das Benetzungsverhalten der
gewünschten Druckfarbe eine Zwischenschicht auf den
Schichtträger aufzubringen, die sich im Entwickler
nicht löst.

Das Trägermaterial dient bei den Druckformen, die aus dem
erfindungsgemäßen Reproduktionsmaterial hergestellt
werden, im Gegensatz zu sonst üblichen Druckformen, als
farbführendes Material. Die nach dem Belichten und Ent-
wickeln stehengebliebene lichtempfindliche Schicht dient
als Bildhintergrund und wirkt in trockenem Zustand farb-
abstoßend. Zum Druck können dabei sowohl übliche Druck-
farben auf Ölbasis als auch spezielle hydrophile Druck-
farben dienen, wie sie für den wasserlosen Offsetdruck
sowie für den umgekehrten Offsetdruck entwickelt wurden
und im Handel erhältlich sind. Da die meisten gebräuch-
lichen Schichtträgeroberflächen, z. B. aufgerauhtes oder
anodisch oxydiertes Aluminium, stark hydrophil sind, wer-
den hydrophile Druckfarben mit Vorteil eingesetzt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

Die Beschichtung des Trägermaterials erfolgt in bekannter Weise durch Aufschleudern, Sprühen, Tauchen, Walzen, mittels Breitschlitzdüsen, Rakeln oder durch Gießer-Antrag.
Belichtet wird mit den in der Technik üblichen Licht-
5 quellen. Auch das Bestrahlen mit Elektronen oder Lasern stellt eine Möglichkeit zur Bebilderung dar.

Die zum Entwickeln verwendeten wäßrig-alkalischen Lösungen abgestufter Alkalität, vorzugsweise mit einem pH im
10 Bereich von 10-14, die auch kleinere Mengen organischer Lösungs- oder Netzmittel enthalten können, entfernen die vom Licht getroffenen Stellen der Kopierschicht und erzeugen so auf der Platte ein positives Abbild der Vorlage. Wegen der Umkehrwirkung einer wasserlos druckenden
15 Offsetplatte wird im Druck ein Negativ der Vorlage erhalten.

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Es folgt zunächst eine allgemeine Herstellungsvorschrift für die erfindungsge-
mäßen Verbindungen. Danach folgen 8 Synthesebeispiele und
5 13 Anwendungsbeispiele. In den Beispielen sind Mengenver-
hältnisse und Prozentzahlen in Gewichtseinheiten zu ver-
stehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

10 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Polyhydroxy-
phenolen mit Chloriden fluorierter organischer Säuren und
1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechloriden:

15 0,1(n-1) mol 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäure-
chlorid, 0,1 mol eines n-wertigen Phenols und 0,1 mol
fluoriertes Säurechlorid werden in 350 ml Dioxan gelöst.
Dazu tropft man unter Rühren und Eiskühlung (Temperatur
maximal 25°C) innerhalb einer Stunde 0,11 n mol Triethyl-
amin, gelöst in 80 ml Dioxan. Anschließend wird noch
4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, vom ausgefal-
20 lenen Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung
in ca. 4 Liter Eiswasser, das mit Salzsäure auf etwa pH 3
gehalten wird, eingerührt. Der Niederschlag wird abfil-
triert, mit Wasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank
über Nacht bei 30°C getrocknet. Die Struktur der Verbin-
25 dungen wird jeweils durch Kernresonanz-(NMR)-Spektren für
 ^1H und ^{19}F bestätigt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Synthesebeispiele 1 bis 6

Umsetzungen von 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon mit
2 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid und
5 1 mol fluoriertem Säurechlorid.

10

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Tabelle I

- 16 -

Synthese- beispiel Nr.	D-C1	R _F HCl	Summenformel	Produkte		
				Aus- beute %	% F ber. gef.	% N ber. gef.
1	D ₅ -C1	CF ₃ (CF ₂) ₅ , ₅ CH ₂ COCl	C ₄₁ , ₅ F ₁₄ H ₁₉ O ₁₁ N ₄ S ₂	92	24,3	5,2 4,5
2	D ₅ -C1	CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ COCl	C ₄₃ F ₁₇ H ₁₉ O ₁₁ N ₄ S ₂	90	28,0	4,9 3,7
3	D ₄ -C1	"	"	98	24,3	5,2 4,8
4	D ₅ -C1	CF ₃ (CF ₂) ₆ , ₅ CH ₂ CH ₂ OOC-CH ₂ ClCO-CH ₂	C ₄₆ , ₅ F ₁₆ H ₂₃ O ₁₃ N ₄ S ₂	87	25,1	4,6 3,7
5	D ₅ -C1	CF ₃ (CF ₂) ₆ COCl	C ₄₁ F ₁₅ H ₁₇ O ₁₁ N ₄ S ₂	60	26,1	5,1 4,2
6	D ₅ -C1	C ₈ F ₁₇ -m-Phenyl-SO ₂ Cl	C ₄₇ H ₂₁ F ₁₇ O ₁₂ N ₄ S ₃	93	25,8	4,5 4,2

D₅ = 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonyl
D₄ = 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonyl

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Synthesebeispiel 7

A) Herstellung von 1,3-Dihydroxy-4-perfluoroctanoyl-benzol

5

11 g (0,1 mol) Resorcin werden in 150 ml 1,2-Dichlorethan 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird dann unter Rühren im Eisbad auf 0°C abgekühlt und in einer Portion mit 32 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Im Verlauf von 2 Stunden werden bei 0-5°C 43,2 g (0,1 mol) Perfluoroctansäurechlorid zugetropft. Dann wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird dann auf Eis gegossen und mit Methylenchlorid mehrmals extrahiert; die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 45,9 g = 91 % d. Th.

20 Summenformel: C₁₄F₁₅H₅O₃ % F: ber.: 56,3; gef.: 56,3

B) Umsetzung von 1,3-Dihydroxy-4-perfluoroctyl-benzol mit 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid

25 25,3 g des Reaktionsprodukts aus A und 26,8 g 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonsäurechlorid werden in etwa 200 ml Aceton gelöst, und zu der Lösung werden 11 g Triethylamin, gelöst in 50 ml Aceton, innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur durch Eisküh-

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

lung unterhalb 30°C gehalten wird. Nach weiterem 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung in 3-4 Liter angesäuertes Eiswasser eingetropft, wobei sich 5 ein feiner Niederschlag bildet. Nach Stehen über Nacht wird abdekantiert und der Bodensatz zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank bei 30°C getrocknet.

10 Ausbeute: 30,3 g = 62,5 % d.Th.

Summenformel: C₃₄F₁₅H₁₃O₉N₄S₂ % F: ber.: 29,4

gef.: 28,6

% N: ber.: 5,8

gef.: 5,6

15

Synthesebeispiel 8

A) Herstellung von Gallussäureperfluorooctylethylester

20

2,8 g Gallussäure (0,0165 mol), 14 g Perfluorooctyl-ethanol (0,03 mol) und 2 g des sauren Ionenaustauschers Amberlyst(R)15 werden 6 Stunden auf 110-130°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vakuum 25 wird der Kolbeninhalt in 30 g Diisopropylether und 5 g Ethylacetat gelöst. Nach Abfiltrieren des Ionenaustau-schers wird durch Zugabe von Benzin das Reaktionsprodukt langsam ausgefällt.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Ausbeute: 6 g ockerfarbenes Pulver = 59 % d.Th.

Schmp.: 170-172 °C

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren stimmen mit der angenommenen

5 Struktur überein.

B) Umsetzung des Gallussäureperfluorooctylethylesters mit 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid

10 5 g des unter A erhaltenen Gallussäureesters werden auf die gleiche Weise wie in Synthesebeispiel 7B mit 8,75 g Naphthochinondiazidsulfonsäurechlorid durch Zutropfen von 4 g Triethylamin in 100 ml Dioxan umgesetzt.

15 Ausbeute: 10,5 g = 99 % d.Th. % F: ber.: 24,6
gef.: 23,3
% N: ber.: 6,4
gef.: 6,4

20 Anwendungsbeispiele 1 bis 12

Auf elektrochemisch aufgerauhte Aluminiumplatten werden Beschichtungslösungen aufgebracht, mit Warmluft angetrocknet und 1 Minute im Trockenschrank bei 100°C nachgetrocknet. Die Platten werden mit einer Metallhalogenidlampe (5 kW) im Abstand von 100 cm zwischen Lampe und Vakuumkopierrahmen 100 Sekunden durch eine Negativvorlage eines Stufenkeils belichtet und anschließend mit einer Lösung von

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

7 g Natriummetasilikat x 9 H₂O,
0,05 g des Natriumsalzes eines Fettalkoholpoly-
glykolether-schwefelsäureesters und
0,01 g eines handelsüblichen Antischaummittels in
5 92,9 g Wasser

entwickelt. Nach Waschen mit Wasser und kurzem Trocknen
bei 100°C werden die Platten mit einer handelsüblichen
Druckfarbe für wasserlosen Offsetdruck mittels einer
10 Rolle eingefärbt.

In der folgenden Tabelle II ist der Gehalt der Beschich-
tungslösungen an Bindemittel und an Naphthochinondiazid-
verbindung aus einem der Synthesebeispiele 1 bis 8 in
15 Gewichtsteilen angegeben. Jede Beschichtungslösung
enthält ferner 0,02 Gewichtsteile 4-Phenylazo-diphenyl-
amin zur Anfärbung der Schicht sowie 19 Gewichtsteile
Butanon und 5 Gewichtsteile 1-Methoxy-propan-2-ol als
Lösemittel.

20 Als Ergebnisse der Auswertung sind angegeben die Schicht-
qualität der trockenen lichtempfindlichen Schicht vor dem
Belichten und die Anzahl der Halbtonkeilstufen nach dem
Entwickeln und Einfärben. Es wird ein Halbtonstufenkeil
25 mit 13 Dichtestufen verwendet, die sich um jeweils 0,15
unterscheiden, und es ist jeweils die Zahl der ersten
freien und der letzten gedeckten Stufe angegeben.

30 Es ist ferner die visuelle Beurteilung der Farbabstoßung
in den Nichtbildstellen (Schicht) und der Farbannahme in

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

den Bildstellen (Träger) angegeben. Diese Eigenschaften sowie die Entwickelbarkeit der Schichten werden außerdem durch Betrachten der Felder der Rasterstufenkeile beurteilt. Die Rasterstufenkeile haben 12 Felder mit Flächen-

5 deckungen von 5 % (Feld 12) bis 95 % (Feld 1); es ist jeweils die Nummer des Felds angegeben, bis zu dem die Nichtbildstellen Farbe abstoßen, sowie die Nummer des Felds, von dem an die Bildstellen Farbe annehmen. Die Angaben werden für das 60er Raster (60 Linien/cm) und das

10 120er Raster (120 Linien/cm) gemacht. Eine optimale Entwicklung und Differenzierung zwischen farbabweisenden Schicht- und farbannehmenden Hintergrundbereichen ist erreicht, wenn das Feld 1 (5 %-Rasterpunkte) schon gute Farbannahme zeigt und das Feld 12 (95 %-Rasterpunkte) an den Nichtbildstellen noch genügend farbabstoßend ist, um

15 eine ganzflächige Einfärbung zu verhindern.

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Tabelle II

Anwendungsbeispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bindemittel *)												0,5
B1												
B2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
B3									0,8	0,8		
B4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				0,5
B5											1,0	
Vernetzer **)												0,5
Verbindung von Synthesebeispiel												
1	1,0								1,2			
2		1,0										
3			1,0									
4				1,0						1,4		1,0
5					1,0							
6						1,0						
7							1,0				1,0	
8								1,0				
Schichtqualität	s	g	s	g	s	g	m	s	g	s	g	m
Entwicklungszeit (s)	60	60	60	60	30	60	60	60	600	150	120	60
Halbtonkeil frei ab/ gedeckt bis	9/7	8/6	8/6	8/6	-/13	8/6	8/6	10/6	9/6	5/5	8/3	8/7
Farbabstoßung	g	g	g	g	schl	m	g	m	g	g	g	g
Farbannahme	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	m	g
Rasterkeil Nichtbildstellen abstoßend bis												
60er Raster	1	1	2	1	4	2	1	2	1	1	1	1
120er Raster	3	2	3	2	5	3	2	3	3	2	5	2
Bildstellen, Farbannahme ab												
60er Raster	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
120er Raster	12	12	12	12	12	11	12	12	11	12	12	12

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

Bindemittel*): Die verwendeten Bindemittel B1 bis B5 werden im Folgenden erläutert

Vernetzer **): Hexamethoxymethylmelamin

5 s.g. = sehr gut; g = gut; schl = schlecht; m = mäßig

Herstellung von B1

36 Gewichtsteile eines Polyvinylphenols mit dem mittleren Molekulargewicht 4500 werden mit 30 Gewichtsteilen 10 Maleinsäuremonochlorid-monoperfluoralkylethylester in Aceton in Gegenwart der äquivalenten Menge Triethylamin umgesetzt. Die Perfluoralkylgruppe hat die Summenformel C_{7,5}F₁₆. Schmelzbereich: 180-200°C

15

Herstellung von B2

Es wird wie bei B1 gearbeitet, nur wird das Polyvinylphenol durch die gleiche Menge eines Polyvinylphenols mit dem mittleren Molekulargewicht 10000 ersetzt. Schmelzbereich: 170-190°C.

20
25
30

Herstellung von B3

24,6 Gewichtsteile eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks mit dem Schmelzbereich 105-120°C nach DIN 53181 werden in 25 Aceton und in Gegenwart der äquivalenten Menge Triethylamin mit 33,2 Gewichtsteilen des bei B1 angegebenen Maleinsäurederivats umgesetzt.
Schmelzbereich: 100-120°C

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

Herstellung von B4

Es wird wie bei B 3 gearbeitet, jedoch werden 16,6 Gewichtsteile des Maleinsäurederivats eingesetzt.
Schmelzbereich: 130-150°C

5

Herstellung von B5

60 Gewichtsteile des Mischester aus Ethylenglykol, Acrylsäure und o-Hydroxybenzoësäure werden mit 40 Gewichtsteilen $C_7F_{15}CH_2CH_2OCO-CH=CH_2$ copolymerisiert.

10

Anwendungsbeispiel 13

Eine Druckplatte der im Anwendungsbeispiel 12 angegebenen Zusammensetzung wird wie dort belichtet, dann ohne zu entwickeln 4 Minuten auf 120°C erwärmt und danach nochmals 100 Sekunden ohne Vorlage belichtet. Beim Entwickeln mit dem in den Anwendungsbeispielen 1 bis 12 angegebenen Entwickler lösen sich innerhalb von 3 Minuten die nicht bildmäßig belichteten Schichtbereiche ab, so daß beim Einfärben mit Druckfarbe ein Positivbild der Vorlage erhalten wird.

Der Halbtonkeil ist bis Stufe 6 frei und ab Stufe 7 gedeckt.

25

Im 60er Rasterkeil sind die Nichtbildstellen im Feld 12 noch abstoßend und die Bildstellen im Feld 1 bereits farbannehmend.

30

Im 120er Rasterkeil stoßen die Nichtbildstellen ebenfalls im Feld 12 noch ab und nehmen die Bildstellen im Feld 2 bereits Farbe an.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

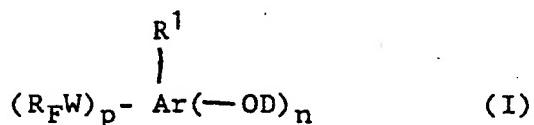
84/KU51

- 25 -

28. Mai 1985
WLK-Dr.N.-urPatentansprüche

1. Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäureester der allgemeinen Formel I

5



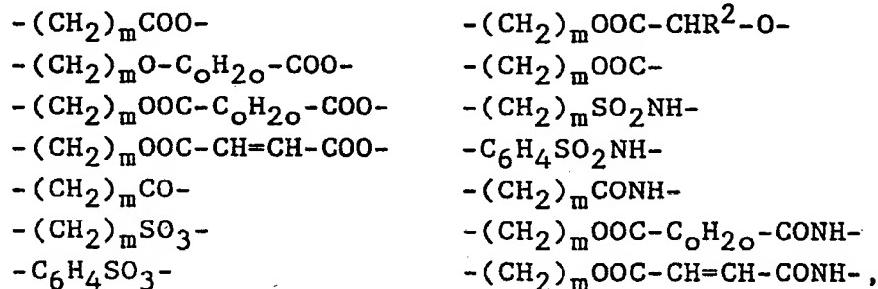
10 worin

Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,

D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,

15 R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,

W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen



25

R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,

30 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

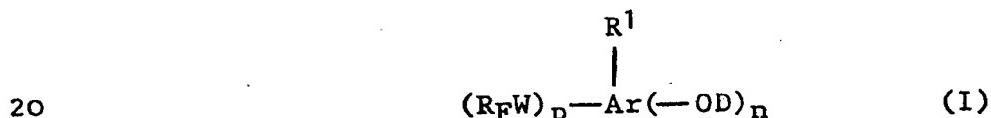
- n eine Zahl von 1 bis 3,
- o eine Zahl von 1 bis 12 und
- p eine Zahl von 1 bis 3

5 bedeutet.

2. Naphthochinondiazidsulfonsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ar ein Benzophenonrest ist.

10

3. Lichtempfindliches Reproduktionsmaterial für die Herstellung von wasserlos druckenden Flachdruckformen, bestehend aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht, die ein 1,2-Naphthochinondiazid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,2-Naphthochinondiazid eine Verbindung der allgemeinen Formel I



ist, worin

Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,
 25 D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,
 R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,
 W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -

	$-(CH_2)_mCOO-$	$-(CH_2)_mOOC-CHR^2-O-$
	$-(CH_2)_mO-C_6H_{2o}-COO-$	$-(CH_2)_mOOC-$
	$-(CH_2)_mOOC-C_6H_{2o}-COO-$	$-(CH_2)_mSO_2NH-$
	$-(CH_2)_mOOC-CH=CH-COO-$	$-C_6H_4SO_2NH-$
5	$-(CH_2)_mCO-$	$-(CH_2)_mCONH-$
	$-(CH_2)_mSO_3-$	$-(CH_2)_mOOC-C_6H_{2o}-CONH-$
	$-C_6H_4SO_3-$	$-(CH_2)_mOOC-CH=CH-CONH-,$

- 10 R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-
oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
eine Acetyl- oder Propionylgruppe,
- 15 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,
n eine Zahl von 1 bis 3,
o eine Zahl von 1 bis 12 und
p eine Zahl von 1 bis 3

bedeutet.

- 20 4. Lichtempfindliches Reproduktionsmaterial nach
Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner ein
wasserunlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lös-
liches polymeres Bindemittel enthält.
- 25 5. Lichtempfindliches Reproduktionsmaterial nach
Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel
Einheiten mit jeweils mindestens einem Perfluoralkylrest
mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen enthält.

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167778

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 6567

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-4 024 122 (D.L. ROSS et al.) * Spalten 1-4 *	1	C 07 C 143/68 G 03 F 7/08
A	DE-A-3 215 112 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY) * Patentansprüche *	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)			
C 07 C 143/00 G 03 F 7/00			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 17-09-1985	Prüfer MOREAU J.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	